

MULTILAYER TYPE PRINT PLATE

Publication number: JP56094352

Publication date: 1981-07-30

Inventor: RICHIYAADO BURAIAN AREN

Applicant: UNIROYAL INC

Classification:

- **International:** G03F7/00; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11;
G03F7/00; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11; (IPC1-7):
G03C1/71; G03F7/02; G03F7/10

- **European:** G03F7/11

Application number: JP19800184950 19801225

Priority number(s): US19790106602 19791226

Also published as:



US4264705 (A1)

GB2066495 (A)

DE3049051 (A1)

IT1168802 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP56094352

Abstract of corresponding document: **US4264705**

This invention relates to a multilayered printing plate consisting of (1) a photosensitive printing layer comprising an elastomeric polymer, an ethylenically unsaturated monomer and a photoinitiator, (2) an elastomeric backing layer which is partially photocured and made from a vinyl terminated prepolymer containing a photoinitiator and (3) an optional supporting layer. The multilayer structure is useful for flexographic printing.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Japan Patent Office
Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No. 56-094352
Date of Laying-Open: July 30, 1981
International Class(es): G 03 F 7/02
G 03 C 1/71
G 03 F 7/10

(14 pages in all)

Title of the Invention: MULTILAYERED ELASTOMERIC PRINTING PLATE

Patent Appln. No. 55-184950
Filing Date: December 25, 1980
Priority Claimed: Country: U.S.A.
Filing Date: December 26, 1979
Serial No. 106,602
Inventor(s): Richard B. Allen
Applicant(s): Uniroyal, Inc.

(transliterated, therefore the spelling might be incorrect)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(1) 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭56-94352

(5) Int. Cl.³
 G 03 F 7/02
 G 03 C 1/71
 G 03 F 7/10

識別記号
 庁内整理番号
 7267-2H
 6791-2H
 7267-2H

③公開 昭和56年(1981)7月30日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全14頁)

④多重層式印刷版面

②特 願 昭55-184950
 ②出 願 昭55(1980)12月25日
 優先権主張 ②1979年12月26日 ③米国(US)
 ①106602
 ②發明者 リチャード・ブライアン・アレン
 アメリカ合衆国コネチカット州

ウオーターベリイ・ブレン・アベニュー194
 ⑦出願人 ユニロイヤル・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ニューヨーク・アベニュー・オブ・ザ・アメリカス1230
 ⑦代理人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

1. 発明の名称

多重層式印刷版面

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 弹性ポリマー、付加重合性のエチレン状不飽和モノマー少くとも5%、および化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤0.1~10重量%の混合物からなる第一の層と、(B) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤の存在下におけるビニル末端プレポリマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる第二の弾力性裏打層とを含むことを特徴とする、加工してフレキソ印刷版面を形成するに適する多重層物品。

(2) 弹性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、ステレンとブタジエンとアクリロニトリルとのプロツクコポリマー、ステレンとイソブレンとのコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる

群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(3) エチレン状不飽和モノマーが、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(4) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤が、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁~C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁~C₅アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(5) 弹性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタ

ジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、ステレンとイソプレンとのプロツクコボリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる群から選ばれ；エチレン試不飽和モノマーが5～40重量%の範囲で含まれ、かつ、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれ；そして化学線照射によつて活性化可能な光反応用開始剤が0.5～4重量%の量で含まれ、かつ、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁～C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁～C₅アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(i)に記載の多重層物品。

(6) 一部光硬化したプレポリマーが30～90の

ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(a)に記載の多重層物品。

(6) ポリオールセグメントの平均分子量が、約500と10,000との間である上記(6)に記載の多重層物品。

(7) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヨーフエニレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、4,4-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(8) ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、

ショアA-1硬度を有し、かつ、(a)少くとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートエスゲルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(i)に記載の多重層物品。

(7) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロテレンジオール、ポリオキシプロテレントリオール、末端ヒドロキシ基少くとも2個を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはプロツクコポリマーからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(8) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4～12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸と脂肪族

3-プロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ-ヨーブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200～1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシプロテレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(9) プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒド

ロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、ロ-イソブチメチルアクリルアミド、ローピニル-2-ピロリドン、ステレンおよびメチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とプレンドする上記⑥に記載の多重層物品。

⑬ プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリオグリコレート、ペンタエリトリトルエーテル、エチレンビス(3-ペンタエリトリトル)テトラオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物とプレンドする上記⑥に記載の多重層物品。

⑭ 一部光硬化したプレポリマーが30~90%のショア-A硬度を有し、かつ、(a)少くとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオール

またはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートエステルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記⑤に記載の多重層物品。

⑮ ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエレンジオール、ポリオキシエレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、少くとも2個の末端ヒドロキシル基を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはプロツクコポリマーからなる群から選ばれる上記⑯に記載の多重層物品。

⑯ ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を有する飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記⑮に記載の多重層物品。

⑰ ポリオールセグメントの平均分子量が約500と10,000との間である上記⑯に記載の多重層物品。

⑱ ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ロ-フェニレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、4,4-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記⑯に記載の多重層物品。

⑲ ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒド

ロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシロ-ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200~1,200のポリオキシエレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200~1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記⑯に記載の多重層物品。

⑳ プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレ-

ト、ロ-イソブチメチルアクリルアミド、ロ-ビニル-2-ピロリドン、ステレンおよび-メチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の单官能価ビニル化合物とブレンドする上記⁴に記載の多重層物品。

(4) ブレポリマーを、テオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリオグリコレート、ペンタエリトリールエーテル、エチレンビス(3-ペントエリトリトール)テトラテオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の单官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物とブレンドする上記⁴に記載の多重層物品。

(5) 可撓性の支持体物質からなる第三の層を含む上記⁴に記載の多重層物品。

(6) 第一の層がブタジエン-アクリロニトリルゴムの弾性ポリマーを含み、エチレン状不飽和モノマーがトリメチロールプロパントリアクリレート

であり、化学線照射によって活性化可能な反応開始剤がベンゾフエノンであり、そして弾力性のある裏打層が、ベンゾフエノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、MDI末端ポリエステルポリオールと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物の一部光硬化によって得られる反応生成物からなる上記⁴に記載の多重層物品。

(7) 弹力性のある裏打層が、ベンゾフエノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、比重が0.962であり、粘度が27°Cにおいて

200.000 cPであるビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーの一部光硬化によって得られる反応生成物からなる上記⁴に記載の多重層物品。

(8) 弹力性のある裏打層が、化学線照射によって活性化可能な量の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンまたはベンゾフエノンの存在下において、エチレンオキシドとプロピレンオキ

シドとのエチレンオキシド末端コポリマー、トルエンジイソシアートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの約1:2:2の反応体モル比における反応生成物を一部光硬化して得られる反応生成物からなる上記⁴に記載の多重層物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、(1)弾性ポリマー、エチレン状不飽和モノマーおよび光重合開始剤からなる感光性印刷層、(2)一部光硬化したものであつて、光反応開始剤を含むビニル末端ブレポリマーから作られた弾力性のある裏打層、および(3)随意要素としての支持層で構成される多重層式印刷版面に関する。多重層構造はフレキソ印刷を行なうのに有用である。

この分野における先行技術には、次のようなものがある。

米国特許第3,024,180号明細書には、1,3-ブタジエン誘導体とアクリル系モノマーと光反応開始剤とから製造した單一層の軟質感光性ポリマーの版面が開示されている。

米国特許第3,674,486号明細書には、ステ

レンとポリブタジエンまたはポリイソブレンとのプロックコポリマーから製造した單一層の軟質感光性ポリマーの版面が開示されている。

また、米国特許第3,948,665、同第4,162,919号および英国特許1,454,191号各明細書には、感光層に特定組成物、裏打層または中間層に非感光ウレタンまたは他の型のエラストマーを含む多重層構造が開示されている。

フレキソ印刷は、例えば紙、プラスチックフィルムおよび金属箔のごとき可撓性の物質、または段ボールのごとき不整表面を有する物質に印刷する方法である。近年感光ポリマーによる印刷版面が工業面においてますます採用されるようになつたが、その理由は、高温高圧下にゴムを型に入れて加硫して作る、従来技術による成型ゴム版面に比較して、迅速かつ廉価に製造できるためである。

例えば米国特許第3,024,180号または同第3,674,486号各明細書に記載の感光性ポリマーのフレキソ版面は、大部分エラストマ-性のバインダー、エチレン状不飽和モノマーおよび光

水準量のモノマーによつて版面が非常に硬くなり、ある種の印刷材料、例えば段ボールの非均一表面に適合しがたくなる。

米国特許第3,948,665号および同

第4,162,919号ならびに英國特許

第1,454,191号各明細書には、光架橋性の印刷層と、非光架橋性の中間層（または裏打層）と、支持体（または安定化層）とを含む多重層式フレキシ印刷版面が記載されている。この中間（または裏打）層は、印刷層よりも硬度が低く、不整表面の材料に対する版面の適合性を良好にしている。

しかしながら、実際問題として、印刷業者は種々の材料に印刷することを要求され、そして最高の印刷品質を達成するに最適な裏打層の硬度は、多くの要素、例えば印刷速度、印刷圧力および被印刷材料の表面の平滑性によつて変わる。柔い裏打材よりも硬い裏打材の方が、高速印刷の間に生じる剪断力に起因する版面の変形傾向を低下させるので、印刷品質がしばしば良好になる。このような理由で、印刷業者は裏打層の硬度を調節して、

反応開始剤を含んでいる。これらのシステムは、すべてネガの透明画面を通して紫外線にさらすといふ同一手法で加工される。透明画面の透明部分に相当する露光部分において付加重合が選択的に起こり、一方透明画面の不透明部分に相当する非露光部分においては、重合が実質上起こらない。溶剤中にプラッシングして版面を現像するとレリーフ画像 (relief image) が生じる。このシステムでは、露光しない非重合部分が溶剤によつて溶解し、そして露光して重合した部分が溶解しないように工夫される。

残念ながら、これらの感光性ポリマーのフレキソ印刷用版面は、すべての印刷用に理想的であるとはいえない。なぜならば、露光部分が高度に架橋して、現像液に不溶性となることを保証するためには、大量のエチレン状不飽和多官能価液体モノマーを配合物に加える必要があるからである。高水準量のモノマーにより、非露光状態の版面が可塑化され、常温流れ (cold flow) をおこし、厚さが変わらようになる。露光状態にあつては、高

その印刷の要求事項を満たすようにする必要がある。このことは、米国特許第3,948,665号、同第4,162,919号および英國特許第1,454,191号各明細書に記載の多重層システムでは達成不能である。なぜならば、これらの明細書に記載のものには、完全に硬化した非重合性の中間層または裏打層が使用されているからである。本明細書に暗示するものは、

- (1) 弹性ポリマー、エチレン状に不飽和のモノマーおよび光反応開始剤からなる感光性の印刷層、
- (2) 約500から約10,000までの分子量を有するビニル末端プレポリマーと光反応開始剤とから作られた一部硬化した弾力性のある裏打層、および
- (3) 随意要素の支持体、で構成される多重層式印刷版面構造体である。

本発明は、米国特許第3,948,665号、同第4,162,919号および英國特許第1,454,191号各明細書に記載の多重層式印刷システムの利点をすべて有し、そのうえ、本発明に

上れば、印刷業者が簡単な背面露光 (back exposure) を行なうことによつて裏打層の硬度を調節でき、優れた印刷性能が得られる。

本発明による裏打層には、未反応の液体成分が含まれないので、裏打層を柔軟にすることができる、しかも先行技術に関して述べた单一層の感光性ポリマーの版面に通常付随して起こる常温流れが避けられる。

本発明の光重合性の印刷層は、少くとも40重量%の弹性ポリマーと、少くとも5重量%の光付加重合性のポリ不飽和のアクリルまたはメタクリル酸エステルと、少量なわち全組成物に対して0.1～10重量%の化学光線で活性化可能な付加重合開始剤とからなる。

本発明に有用な弹性ポリマーは、特に1,3-ブタジエンから誘導されるものであつて、炭化水素およびハロ炭化水素置換ブタジエンならびに1,3-ブタジエンとステレン、ジビニル、ベンゼンのごときアリール系オレフィン、またはアクリル酸、アルカクリル酸、もしくはハロアクリル

酸、または対応するエステルもしくはニトリルとのコポリマーを含む。ステレン/ブタジエンまたはステレン/イソブレンのプロックコポリマーならびに塩素化ポリエチレン系の弾性ポリマーも有用である。適当な1,3-ブタジエンならびに炭化水素およびヘロ炭化水素置換1,3-ブタジエンモノマーには、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-イソプロピル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンおよび2-フルオロー-1,3-ブタジエンが含まれ、その場合ブタジエン成分は40~100質量%の量でコポリマー中に含まれる。さらに、クロロスルホン化したポリエチレン、ポリプロピレンオキシド、エビハロヒドリンまたはエチレンプロピレンコポリマーおよびターポリマーも使用できる。

本発明に用いるに適する光重合性でエチレン状不飽和の架橋剤には、ポリオールの不飽和エステル、特に α -メチレンカルボン酸とのエステル、

リメチロールプロパントリアクリレート、分子量が200~400のポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびメタクリレート；不飽和アミド、特に α -メチレンカルボン酸のアミド、そして特に α 、 ω -ジアミンおよび酸素遮断(oxygen-interrupted) ω -ジアミンとのアミド。例えばメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、エチレンビスマタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、ジエチレントリアミントリス-メタクリルアミド、1,2-ジ(α -メタクリルアミド)プロポキシエタン、 β -メタクリルアミドエチルメタクリレート、N-(β -ヒドロキシエチル)-2-(メタクリルアミド)エチルアクリレートおよびN,N-ビス(β -メタクリルオキシエチル)-アクリルアミド；ビニルエステル、例えばジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート、ジビニルブタン-1,4-ジスルホネートおよび不飽和アル

例えはエチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、マンニトールポリアクリレート、ソルビトールポリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,5-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-ブタジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、イソソルビデンジアクリレート、ベンタエリトリトールジー、トリ-およびテトラメタクリレート、ジベンタエリトリトールポリアクリレート、ベンタエリトリトールジー、トリ-およびテトラアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、ト

デヒド、例えはソルブアルデヒド(ヘキサジエナール)が含まれる。これらの好ましい付加重合性架橋剤の中で特にすぐれた部類に属するのは、 α -メチレンカルボン酸および置換カルボン酸と、ポリオール、およびヒドロキシル基とアミノ基との間の分子鎖が単に炭素または酸素遮断炭素であるポリアミンとのエステルおよびアミドである。

有用な付加重合および(または)架橋反応開始剤は、化学光線によつて活性化可能な、185°C以下では熱的に不活性な物質である。これらには、芳香族のケトン、例えはベンゾフエノンおよび置換ベンゾフエノン、置換または非置換多核キノンが含まれ、これらのキノン類は、共役の炭素6員環における環の内側(intracyclic)の炭素原子に結合した2個の環の内側のカルボニル基を有し、これらのカルボニル基を含む環に融合している芳香族の炭素環を少くとも1個有する化合物である。適当なこの種の反応開始剤には、9,10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、

2 - tert - プチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1 , 4 - ナフトキノン、9 , 10 - フエナントレンキノン、1 , 2 - ベンズアントラキノン、2 , 3 - ベンズアントラキノン、2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 , 3 - ジクロロナフトキノン、1 , 4 - ジメチルアントラキノン、2 , 3 - ジメチルアントラキノン、2 - フエニルアントラキノン、2 , 3 - ジフエニルアントラキノン、アントラキノンのナトリウム塩、 α -スルホン酸、3 - クロロ - 2 - メチルアントラキノン、レテンキノン、7 , 8 , 9 , 10 - テトラヒドロナフタセンキノンおよび1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロベンズ(a)アントラセン - 7 , 12 - ジオンが含まれる。やはり有用である他の光反応開始剤は、米国特許第2,760,863号明細書に記載されており、それらには、隣位(vicinal)のケトアルドニル化合物、例えばジアセチル、ベンジル(benzil)等;ケトアルドニルアルコール、例えばベンゾイン、ビペロイン等、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエー

でき、または最初に適当なホイールまたはベルトの上に流延し、それをはぎ取つてから裏打層の表面に貼りつけることもできる。固体ミツクスは、裏打層の上に直接押出しあくまではガレンダー成形し、または自立シート(self-supporting sheet)として成形した後、裏打層の表面に貼りつけることができる。例えば、光重合性組成物の溶液および分散液は、塩素化炭化水素、例えばクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびクロロトルエン;ケトン、例えばメチルケトン、ジエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン;有機エステル、例えばエチルアセテートならびにこれら溶剤の混合物のごとき溶剤を用いて調製することができる。一方、固体ミツクスは、ミル、またはベンパリーのごとき密閉式ミキサーを用いて成分の混合を行なつて調製できる。

裏打層用に好ましいプレポリマーは、ウレタン型のものであつて、ヒドロキシル基を2個または3個有するポリエーテルまたはポリエステルポリオールをジイソシアネートおよびヒドロキシアル

テル等、一炭化水素置換芳香族アシロイン、例えばメチルベンゾイン、アリルベンゾインおよびフェニルベンゾインならびに2 , 2 - ジアルコキシ - 2 - フエニルアセトフェノンが含まれる。

好ましい膜様としては、光重合性の層は、(1)重量で約60%から約95%までのニトリルゴム、(2)重量で約40%から約5%までのトリメチロールプロパントリアクリレートおよび(または)トリメチロールプロパントリメタクリレート、および(3)重量で約0.5%から約4.0%までのベンゾフェノンからなる。

感光組成物の混合法は臨界的要業ではなく、本発明の必須構成要件でもない。しかし、付加重合開始剤を弾性ポリマーに添合する前にジ-、トリ-、またはテトラー不飽和のアクリルまたはメタクリル酸と組合わせることにより、最適の均質性が得られることを見出した。得られる重合可能組成物は、溶液もしくは分散液の形または固体ミツクスの形となり得る。溶液または分散液は、一部光硬化した裏打層の上に直接流延(cast) することが

キルアクリレートまたはメタクリレートと反応させて製造する。裏打層に用い得る第二の部類に属するプレポリマーは、ビニル基を端末に有するブタジエン・アクリロニトリルまたは商品名Hycarで市販されているビニル末端ブタジエンプレポリマーである。

ウレタン型のプレポリマーの場合、好適なエーテル主幹ポリオールは、アルキレン基の炭素数が2~4であり、ポリオールが1分子当たり2~3個のヒドロキシル基を含むポリオキシアルキレンポリオールである。例としては、ポリオキシエチレンジオールもしくはトリオール、ポリオキシプロピレンジオールもしくはトリオール、末端ヒドロキシル基を2~3個有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムもしくはブロックコポリマー、またはポリオキシプロレンジオールもしくはトリオールがあげられる。

好適なポリエステルポリオールは、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸、例えばごはく酸、アジピン酸およびドデカンジカル

ボン酸と炭素数2～10の脂肪族ジオールまたはその混合物、例えばエチレングリコールおよび（または）ブチレングリコールとを組合することにより製造できる。

エーテルポリオール、エステルポリオールのいずれにおいても、ポリオールセグメントの平均分子量は500～10,000、そして好みしくは1,000～5,000であつてよい。

ウレタン型の裏打層製造に用いるジイソシアネートは、芳香族、脂肪族または環脂肪族のものでよい。これらの例には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヨ-フェニレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、4,4-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートがある。2種またはそれ以上のジイソシアネートを同時に用い

てもよい。

プレポリマーへの末端ビニル基導入は、ヒドロキシアクリレートエステル、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ-ヨ-ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200～1,200であるポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートを用いて

行なう。

ウレタンプレポリマーを製造する場合、光硬化ゴム製品を柔軟にする目的で、少量のヒドロキシアクリレートをほぼ等モル量の単官能価アルコールで置換できる。好みしいアルコールは脂肪族型であつて1～20個の炭素原子を含むものである。

各種の反応性成分をビニル末端プレポリマーと混合することにより、得られる光硬化ゴムの性状を変えることができる。単官能価のビニル化合物を、ウレタンの重量の50%までの量で添加して一部硬化ゴムの粘度を下げ、あるいはまた物理的にもしくは化学的性状を変えることができる。好適な単官能価ビニル化合物の例には、アルキル基の炭素数が20まであるアルキルアクリレートおよびメタクリレート、例えばエチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フエノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタク

リレート、ヨ-イソブチメチルアクリルアミド、ヨ-ビニル-2-ピロリドン、ステレンならびにメチルステレンがある。

これらの変性用成分が反応性を有するものであり、従つてそれらを実質的に非移行性(^化migratory)かつ非可塑性にするため、一部光硬化を行なう過程中にエラストマー性裏打層のマトリクス中に添合することが理解される。

一部硬化した裏打層の物理的または化学的性状をさらに変えることは、ビニル末端プレポリマーに連鎖移動剤、例えば一官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物を混合することによって行ない得る。メルカプト化合物は、企配合物、重量の0.01～10%の水浴で添加できる。好適なメルカプト化合物の例には、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリトルテトラチオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリトル)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトブ

ロピオネート) およびトリ-メチロールプロパン-トリ-3-メルカプトプロピカネートがある。高沸点チオールは、不快臭が少ないので好ましい。チオールの好ましい用量は0.2~5%である。

裏打層配合物の必須成分は光反応開始剤である。印刷層に好適であるとさきに記載した光反応開始剤が、裏打層の場合にも好適に用いられる。支持体(または安定化層)は、ポリエステルまたはナイロンのような耐久性と可挠性とを有する任意のフィルムでよい。支持体は、裏打層の下側または裏打層と印刷層との間に配置できる。

光硬化性の裏打層は、オープン中またはホットプレートの上で、ビニル末端プレポリマーを約70°Cに加熱して調製できる。光反応開始剤と変性用成分、例えば單官能価ビニル化合物および単官能価または多官能価チオールとはその後で加えて、すべての原料が充分混合するまで攪拌する。混合物を手早く脱気してから、ドクターブレードを用いて5 mil厚のポリエステルフィルム上に塗布するか、または熱プレポリマー混合物を直接型

に流し込む。組成物を紫外線露光装置中にて露光することにより、約30~90のショアA硬度にプレポリマーを硬化する。露光時間は、所望の硬度、組成物の厚さ、光反応開始剤の型および使用水準、および紫外線の光源の強度によって変わる。

以下例をあげて、本発明の多重層式印刷版面の製造法についての説明をさらに詳しく記載する。

例 1

本例においては、市販のイソシアネート末端ウレタンのプレポリマーから製した裏打層を用いる多重層プレートの製造について説明する。裏打層を作るには、ビプラタン(Vibrathane) 6001と呼ばれるイソシアネートを末端基とするウレタンプレポリマーを、適当な反応容器中で80°Cに加熱する。ビプラタン6001は、Uniroyal Chemical Co. 製であつて、約1250のアミン当量を有するMDI末端ポリエステルプレポリマーである。このプレポリマーに対し、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.85部、1-オクタノール

31

0.6部およびトリエチレンジアミン0.04部を加え、混合物を空气中80°Cで1時間攪拌する。光反応開始剤の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.7部を次に攪拌下に15分で添加する。ドクターブレードを用い、0.020"のパス2回で材料を5 mil厚のポリエステルフィルム上に塗布する。各パスの後、一連の低圧水銀UV光源を有する露光装置上プレポリマー裏打層に対する照射を行なつて、裏打層を一部硬化して約40のショアA硬度を有するものを得る。

レリーフまたは印刷層を作るには、29.5%のアクリロニトリルを含むブタジエン-アクリロニトリルゴム100部、トリメチロールプロパントリアクリレート20部およびベンゾフェノン1.5部を、トルエン250部とメチルエチルケトン90部とに攪拌しながら溶解してセメントを調製する。ドクターブレードを用いてこのセメントを、0.005"厚のレリーフで被覆したポリエステルフィルム上に塗布したが、パス1回当たり0.002"の厚さに塗つて合計乾燥厚みが0.035"になる

32

ようにした。この被覆物を約1日130°Fのオープン中に置いて残留溶剤の除去を行なう。

前記の裏打層をトルエン中に浸漬して接着性を良好にしてから、次に室温で前記のレリーフ(または印刷)層に複層する。複合構造物を室温に数日保つた後、UV露光装置上で14分間平版ネガを通して露光させる。次に過クロロエチレン溶剤を用いるブラシ現像装置(brush-out unit)内で版面の現像を15分行なつた後、強制空気オープン内にて160°Fで20分乾燥する。0.005"のポリエステル支持体、0.032"の裏打層および0.030"の感光ポリマー層で構成される完成多重層式印刷版面は、良好な画質(image quality)を有し、レリーフの深さは0.030"であつた。

例 2

本例においては、ビニル末端ニトリルプレポリマーを基剤とする裏打層の製造について説明する。約60gのHycar VTBN 300×14を70°Cに熱し、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.2gを加えて溶解するまで攪拌する。

33

-413-

34

液状混合物を手早く脱気してから、 $0.005''$ 厚のポリエステルフィルムで内張りした $4 \times 5 \times 0.25''$ の型の中へ注入する。この材料をUV露光装置上で露光処理してショアーハード度約50のものを得る。

この裏打層を、例1に記載したように印刷層に積層した。得られた多重層式印刷版面をUV露光装置上で14分露光し、過クロロエチレン溶剤を含むブラシ現像装置内で15分現像した。乾燥した版面は良好な画質を有し、レリーフの深さは約 $0.030''$ であつた。付加的背面露光を施すことによつて、裏打層の硬度を約90のショアーハード度に高めることができた。

注：使用したHycarポリマーは、アクリロニトリル16.5%を含み、比重が0.962であつて、粘度が 27°C において $200,000\text{ cP}$ である。

B. F. Goodrich Co. 製のビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーである。

例 3

本例においては、ポリエーテルポリオール製の裏打層を用いた多重層式印刷版面の製造について

35

ル上に被覆する。それぞれのパスの後、材料に露光処理を施してショアーハード度35のものを得る。

この裏打層に、例1の記載にならつてレリーフ層を施す。前面露光(face exposure)および現像処理の後、多重層版面は優秀な画質と良好な曲げ強度とを有し、レリーフの深さは約 $0.030''$ であつた。裏打層の硬度については、付加的な背面露光を施すことにより、ショアーハード度が60をこすようにさらに調節することができた。

例 4

分子量が3000のエチレン-プロピレンジペートポリオール(エチレン/プロピレン比が70/30のもの)200部、トルエンジイソシアネート23部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15.5部、1-オクタノール0.3部および2,2-ジメチルオキシ-2-フェニルアセトフェノン3.6部を用いた以外は、例3に記載の方法によりビニル末端ブレポリマーを調製した。

レリーフ層を例1と同様に積層処理したが、本例においては、ビニラタン6001の50%トル

説明する。

平均分子量が約2000であり、末端にエチレンオキシド基を有する、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー約205部を反応フラズコに加える。このポリエーテルポリオールを約 100°C に加熱し、そして約1時間脱気する。この材料を約 75°C に冷却してから、トルエンジイソシアネート34.8部を加える。密閉下 80°C に2時間反応を維持する。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を、ジプチル錫ジラウレート触媒0.005部および1-オクタノール0.3部と共に加える。空气中で攪拌しながら、 80°C に2時間反応を維持する。

混合物を概ね室温に冷却してから、その40部をN-ビニル-2-ピロリドン10部、トリメチルプロパントリ-3-メルカプトプロピオネート1.25部および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.75部と混合する。この混合物を手早く脱気してから、 $0.020''$ のドクターブレードを用いた2回のパスで $0.005''$ ポリエステ

36

エン溶液の薄い塗膜を、ペンキ刷毛を使って裏打層に塗布して、層の間の接着性を良好にした。加工された版面は良好な画質を有し、レリーフの深さは約 $0.020''$ であつた。付加的な背面露光処理により、裏打層の硬度を80以上に上げることができた。

代理人 森 村 哲

外4名

手 続 補 正 書

昭和 56 年 3 月 26 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 55 年特許第 184950 号

2. 発明の名称

多重層式印刷版面

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名(略) ユニロイヤル、インコーポレーテッド

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング 331

氏名

電話 (211) 3651 (代表) (6669) 浅村 皓



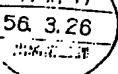
5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄
発明の詳細と説明の欄



8. 補正の内容 別紙のとおり

ア - メチルステレン」に夫々訂正する。

(9) 同、30頁、11行の「二官能価」を「二官能価、三官能価」に訂正する。

特開昭56- 94352(1)

- (1) 特許請求の範囲の欄を別紙の如く訂正する。
- (2) 明細書、18頁、末行の「アルカクリル酸、もしくはハロアクリル」を「アルファ-アルカクリル酸、もしくはアルファ-ハロアクリル」に訂正する。
- (3) 同、20頁、9行の「1, 2, 5-」を「1, 2, 4-」に訂正する。
- (4) 同、23頁、18行の「ケトアルドニルアルコール」を「アルファ-ケトアルドニルアルコール」に訂正する。
- (5) 同、24頁、1行の「一炭化水素」を「アルファ-炭化水素」に訂正する。
- (6) 同頁、2行を「β-アルファ-メチルベンゼン、アルファ-アリルベンゼンおよびアルファ-フ」に訂正する。
- (7) 同、30頁、1行の「ロ-イソブチメチルアクリルアミド」を「N-イソブチルメタクリルアミド」に訂正する。
- (8) 同頁、2行の「カ-ビニル-」を「N-ビニル-」に、3行の「メチルステレン」を「アル

1

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 弹性ポリマー、付加重合性のエチレン性不飽和モノマー少くとも 5 %、および化学線照射によって活性化可能な光反応開始剤 0.1 ~ 10 重量 % の混合物からなる第一の層と、(B) 化学線照射によって活性化可能な光反応開始剤の存在下におけるビニル末端プレポリマーの一部光硬化によって得られる反応生成物からなる第二の弾力性裏打層とを含むことを特徴とする、加工してフレキソ印刷版面を形成するに適する多重層物品。
- (2) 弹性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、ステレンとブタジエンとアクリロニトリルとのブロックコポリマー、ステレンとイソブレンとのコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。
- (3) エチレン性不飽和モノマーが、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメ

タクリレート、ジエチレンジリコールジアクリレート、ジエチレンジリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(4) 化学線照射によって活性化可能な光反応開始剤が、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁～C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁～C₅アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(5) 弹性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、ステレンとイソプレンとのブロックコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポ

リエチレン、および天然ゴムからなる群から選ばれ；エチレン性不飽和モノマーが5～40重量%の範囲で含まれ、かつ、エチレンジリコールジアクリレート、ジエチレンジリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれ；そして化学線照射によって活性化可能な光反応用開始剤が0.5～4重量%の量で含まれ、かつ、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁～C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁～C₅アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(6) 一部光硬化したプレポリマーが30～70%のショア-A硬度を有し、かつ、(i)少くとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネー

2

トおよびヒドロキシアルキルアクリレートエステルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(ii)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(1)に記載の多重層物品。

(7) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、末端ヒドロキシ基少くとも2個を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(8) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4～12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(6)に記載の多重層物品。

(9) ポリオールセグメントの平均分子量が、約

3

500と10,000との間である上記(6)に記載の多重層物品。

(i) ジイソシアネットが、2,4-トリレンジイソシアネット、2,6-トリレンジイソシアネット、p-フェニレンジイソシアネット、ビフェニレンジイソシアネット、4,4-メチレン-ビス(フェニルイソシアネット)(MDI)、イソホロンジイソシアネット、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネット、1,4-テトラメチレンジイソシアネットおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネットまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(ii) ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレ-

ト、4-ヒドロキシ- α -ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジアセチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200~1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200~1,500のポリオキシプロピレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(12) プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、 α -イソブチメチルアクリルアミド、 β -ヒ

ルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)アタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(5)に記載の多重層物品。

(13) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、少くとも2個の末端ヒドロキシル基を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

(14) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を有する飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(4)に記載の多重層物品。

(15) ポリオールセグメントの平均分子量が約500と10,000との間である上記(4)に記載の多重層

ニル-2-ヒドロキシ- α -ブチルアクリレートまたはメチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とブレンドする上記(6)に記載の多重層物品。

(16) プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリトルテトラチオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリトル)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価、三官能価および四官能価のメルカプト化合物とブレンドする上記(6)に記載の多重層物品。

(17) 一部光硬化したプレポリマーが30~90のショア-A硬度を有し、かつ、(a)少くとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートエステ

物品。

(18) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、 α -フェニレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、4,4-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、イソホロジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

(19) ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ- α -ブチルアクリレートま

たはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記④に記載の多重層物品。

⑩ プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フエノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、カーネイソブチメチルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、ステレンおよび-メチル

始剤がベンゾフェノンであり、そして弾力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、MDI末端ポリエステルポリオールと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物の一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。

⑪ 弹力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、比重が0.962であり、粘度が27°Cにおいて200,000cpであるビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。

⑫ 弹力性のある裏打層が、化学線照射によつて活性化可能な量の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンまたはベンゾフェノンの存在下において、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのエチレンオキシド末端コポリマー、トルエンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチ

スチレンからなる群から選ばれる変性量の单官能価ビニル化合物とプレンドする上記④に記載の多重層物品。

⑬ プレポリマーを、テオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリオグリコレート、ペンタエリトリトルテトラオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリトル)テトラオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の单官能価、二官能価、三官能価および四官能価メルカプト化合物とプレンドする上記④に記載の多重層物品。

⑭ 可撓性の支持体物質からなる第三の層を含む上記④に記載の多重層物品。

⑮ 第一の層がブタジエン-アクリロニトリルゴムの弹性ポリマーを含み、エチレン性不饱和モノマーがトリメチロールプロパントリアクリレートであり、化学線照射によつて活性化可能な反応品

ルアクリレートの約1:2:2の反応体モル比における反応生成物を一部光硬化して得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。